

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 27 44 726 C 2

⑤ Int. Cl. 3:
C07 F 7/04

⑲ Alterzeichen: P 27 44 726 3-42
⑳ Anmeldetag: 5. 10. 77
㉑ Offenlegungstag: 12. 4. 79
㉒ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 29. 9. 83

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑲ Patentinhaber:

Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf, DE...

⑲ Erfinder:

Kötzsch, Hans-Joachim, Dipl.-Chem. Dr.; Seiler,
Claus-Dietrich, Dipl.-Chem. Dr., 7888 Rheinfelden,
DE; Vahlenstuck, Hans-Joachim, Dipl.-Chem. Dr.,
7867 Wehr, DE

⑤ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-AS 21 44 748
DE-OS 24 09 731

④ Verfahren zur Herstellung von Orthokieselsäuretetraalkylestern oder deren Oligomeren

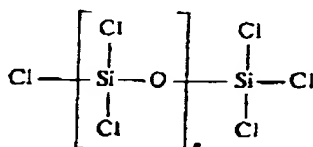
DE 27 44 726 C 2

27 44 726

1

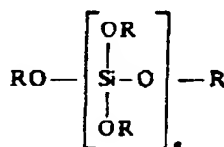
Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Orthokieselsäure-tetraalkylestern oder deren Oligomeren durch Veresterung von Tetrachlorsilan oder von oligomeren Chlorsiloxanen der allgemeinen Formel



in der n Werte zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 6 hat, mit primären Alkoholen der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{OH}$, in der R für Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen steht, die ggf. Sauerstoff-Atome in der Kette enthalten, sowie ggf. unter Zusatz definierter Mengen von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man den jeweiligen Alkohol durch direktes Einleiten unter die Oberfläche der flüssigen Phase des Siliciumtetrachlorids bzw. des flüssigen Chlorsiloxans einbringt und nach beendeter Reaktion die Restmenge des während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffs in an sich bekannter Weise aus dem Reaktionsraum entfernt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Orthokieselsäuretetraalkylestern durch Veresterung von Tetrachlorsilan und/oder Chlorsiloxanen mit primären Alkoholen. Gegebenenfalls wird bei diesem Verfahren gleichzeitig mit der Veresterung oder nach dieser eine Oligomerisierung durch definierte Wasserzusätze durchgeführt, die zu Verbindungen der allgemeinen Formel



führt, in der R für Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen steht, die ggf. durch Sauerstoff-Atome unterbrochen sein können und n eine ganze oder, im Falle von Oligomeren-Gemischen, auch gebrochene Zahl zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 6 sein kann.

Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Orthokieselsäureestern oder deren oligomeren Kondensationsprodukten durch Umsetzung von Tetrachlorsilan mit Alkoholen haben mehrere Nachteile, die durch die Bildung einer Reihe von Nebenprodukten begründet sind. Diese Nebenprodukte treten stets in mehr oder weniger großer Konzentration auf. Die wesentlichste Nebenreaktion ist die Reaktion des entstehenden Chlorwasserstoffs mit Alkoholen unter Bildung von Wasser, Alkylchloriden und auch Dialkyläthern. Die beiden letzteren Verbindungen verunreinigen den zurückzugewinnenden Chlorwasserstoff und machen ihn z. B. unbrauchbar für die Herstellung von

2

hochreinem Trichlorsilan für Transistorzwecke, weil die als Verunreinigungen enthaltenen genannten organischen Verbindungen unter den Bedingungen der Trichlorsilansynthese Methyldichlorsilan bilden, das nicht sauber vom Trichlorsilan abgetrennt werden kann und bei der Weiterverarbeitung zu hochreinem Silizium zu minderwertigem Transistorsilizium führt.

Andererseits greift das entstehende Wasser hydrolytisch in die Veresterungsreaktion der Chlorsilane ein und ist Anlaß für die Entstehung von aus oligomeren und polymeren Siloxanen bestehenden Rückständen, die wegen undefinierter Zusammensetzung nicht verwertbar sind. Diese Beiprodukte bedeuten erhebliche Materialverluste und Ausbeuteminderungen. Außerdem wird die Lenkbarkeit der Veresterungsreaktion insbesondere dann problematisch, wenn oligomere Siliziumester definierter Zusammensetzung oder bestimmter Polymerisationsgrade hergestellt werden sollen, weil das in den unerwünschten Nebenreaktionen entstandene Wasser die Einstellung eines definierten Hydrolysegrades verhindert. Dabei können dann auch unerwünschte Polykondensate entstehen, die von den gewünschten Polykondensaten nicht mehr abtrennbar sind und somit die Qualität des Endproduktes mindern.

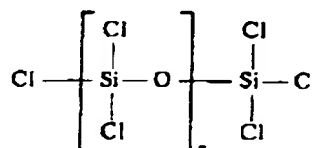
Ein weiterer Nachteil der bei den herkömmlichen Verfahren üblichen Einwirkungen des Chlorwasserstoffs tritt bei der Herstellung von solchen Kieselsäure-alkylestern auf, deren Alkylreste Hetero-Atome, wie beispielsweise O in Äther-Gruppierungen enthalten:

Der entstehende Chlorwasserstoff wirkt dort ätherspaltend und führt unter anderem zu einem unerwünschten Gehalt an organisch gebundenem Chlor im Endprodukt. Die Nebenprodukte enthalten β -Chloräthoxy-Gruppen, die teilweise hochtoxische Eigenschaften besitzen, wie aus der Lost-Chemie bekannt ist.

Es wird zwar in der DE-AS 21 44 748 angegeben, daß die genannten Nebenreaktionen zur Bildung von Tetraalkylsilikaten führen; jedoch ist ein solchermaßen hergestelltes Tetraalkylsilikat beträchtlich verunreinigt durch Alkylchloride und nicht definierbare Siloxane und einen ungewünscht hohen Chlorwasserstoffgehalt, so daß es für viele Anwendungsgebiete ungeeignet ist. Auch für die Herstellung definierter oligomerer Ester ist die Anwesenheit von Chlorwasserstoff unerwünscht, besonders wenn reine oligomere Ester hergestellt werden sollen, wie aus den Vergleichsbeispielen hervorgeht.

Es bestand demzufolge die Aufgabe, die vollständige Veresterung von Tetrachlorsilan und dessen oligomeren Homologen so zu leiten, daß der gewünschte Ester in möglichst hohen Ausbeuten entsteht und möglichst frei von Verunreinigungen ist. Weiterhin soll der bei dem Verfahren anfallende Chlorwasserstoff so rein sein, daß er innerhalb eines Verbundsystems direkt zur Umsetzung mit Ferrosilizium oder Silizium unter Bildung von hochreinen Halogensilanen eingesetzt werden kann.

In Erfüllung dieser Aufgabe wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Orthokieselsäuretetraalkylestern oder deren Oligomeren durch Veresterung von Tetrachlorsilan oder von oligomeren Chlorsiloxanen der allgemeinen Formel



27 44 726

3

in der n Werte zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 6 hat, mit primären Alkoholen der allgemeinen Formel ROH, in der R für Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen steht, die ggf. Sauerstoffatome in der Kette enthalten, sowie ggf. unter Zusatz definierter Mengen von Wasser gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den jeweiligen Alkohol durch direktes Einleiten, unter die Oberfläche der flüssigen Phase des Siliziumtetrachlorids bzw. des flüssigen Chlorsiloxans einbringt und nach beendeter Reaktion die Restmenge des während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffs in an sich bekannter Weise aus dem Reaktionsraum entfernt.

Bei der Herstellung von Orthokieselsäureestern wird immer ein wasserfreier Alkohol eingesetzt, während man bei der Herstellung von oligomeren Kieselsäureestern der obengenannten Formel wasserhaltigen Alkohol mit einem definierten Wassergehalt einsetzen kann. Die oligomeren Kieselsäureester können jedoch auch erhalten werden, wenn man unter Verwendung von Siliziumtetrachlorid als Ausgangsmaterial erst den entsprechenden Orthokieselsäureester herstellt und nach Austreiben des Chlorwasserstoffs die Oligomerisierung durch Zusatz definierter Wassermengen, gegebenenfalls im Gemisch mit dem Alkohol der Esterkomponente, durchführt. Die definierte, notwendige Menge Wasser ergibt sich aus dem gewünschten Kondensationsgrad und läßt sich entsprechend berechnen.

Die oligomeren Kieselsäureester können erfindungsgemäß auch in der Weise hergestellt werden, daß höhere Homologe des Siliziumtetrachlorids, wie z. B. Hexachlordisiloxan oder Octachlortrisiloxan als Ausgangsprodukte eingesetzt werden und man diese mit wasserfreien Alkoholen umsetzt.

Gegenüber den bekannten Verfahren hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil der Steuerbarkeit der Reaktion auf die gewünschten Produkteigenschaften wie Reinheit und Polymerisationsgrade der Ester, das Fehlen von Nebenprodukten und Abfällen und nahezu quantitative Reinausbeuten. Von besonderem Vorteil ist weiterhin die Tatsache, daß bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens der anfallende Chlorwasserstoff frei von Alkylchloriden und Dialkyläthern ist. Er braucht demzufolge für eine Weiterverwendung nicht weiter gereinigt zu werden und kann direkt zur Umsetzung mit Silizium oder Ferrosilizium unter Bildung von Chlorsilanen eingesetzt werden.

Der direkte Vergleich des erfindungsgemäßen Verfahrens mit hergebrachten Verfahrensweisen macht deutlich, daß die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens, besonders bei der Herstellung der niederen Alkylester auf dem völligen Ausbleiben von Nebenreaktionen beruht. Dieses Ausbleiben von Nebenreaktionen ist deshalb überraschend, weil bei der in der Regel endothermen Esterbildung gemäß der stöchiometrischen Umsetzung Chlorwasserstoff in teilweise erheblicher Menge in dem Reaktionsraum gebildet wird und dort anwesend ist, bevor er in die Gasphase entweicht.

Das erfindungsgemäße Verfahrensprinzip, die alkoholische Komponente ohne Berührung mit der Gasphase der flüssigen Reaktionsmischung direkt in das vorgelegte flüssige Chlorsilan einzuleiten, ist an sich auch schon von der Veresterung von Trichlorsilan her bekannt (vgl. DE-OS 24 09 731). Dort ist es aber verfahrenswesentlich, in einer ersten Reaktion erst zwei Chloratome zu verestern und dann den dabei entstandenen Chlorwasserstoff auszutreiben, ehe das letzte

4

Chloratom verestert wird. Eine direkte Veresterung aller Chloratome ohne zwischenzeitliches Austreiben des Chlorwasserstoffs ist dort nicht möglich.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise wird technisch in einfacher Weise realisiert, in dem man die alkoholische Komponente flüssig, gegebenenfalls unter Rühren der Reaktionsmischung, durch ein Bodenventil oder ein eintauchendes Zuführungsrohr einleitet und dabei ein Eindringen der Reaktionsmischung in die Zuführungsleitung durch geeignete Kalibrierung derselben verhindert. Durch Anwendung eines geringen Überdrucks, der mindestens dem Gegendruck der Flüssigkeitssäule der Reaktionsmischung entspricht, läßt sich ebenfalls ein Eindringen der Reaktionsmischung in die Zuführungsleitung verhindern.

Die Reaktionstemperaturen werden nicht fest vorgegeben, sondern stellen sich während der Reaktion ein. In der Regel treten Temperaturerniedrigungen ein, weil es sich um endotherme Reaktionen handelt. Die Starttemperaturen können nahezu beliebig gewählt werden und liegen normalerweise zwischen -40 und 140°C . Vorzugsweise werden die Veresterungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zwischen 0°C und 95°C gestartet. Zweckmäßigerweise wird die Veresterungsreaktion ohne äußere Wärmezufuhr durchgeführt; es ist lediglich bei der Herstellung von dem Methylester von Vorteil, bei Temperaturen über $+4^{\circ}\text{C}$ zu arbeiten, weil Orthokieselsäuretetramethylester bei $+4^{\circ}\text{C}$ erstarrt.

Die Zugabegeschwindigkeit des Alkohols und damit die Kalibrierung der Zuführungsleitung kann in weitem Bereich nahezu beliebig gewählt werden. Sie hängt im wesentlichen von der Belastbarkeit und Leistungsfähigkeit des Rückflußkühlers ab, der die Aufgabe hat, den während der Reaktion entweichenden Chlorwasserstoff abzukühlen, um ein Mitreißen des synthetisierten Esters zu vermeiden. Der Dosierungsdruck der alkoholischen Komponente richtet zum einen nach dem auf der Zuführungsöffnung lastenden Gegendruck der Reaktionsmischung, der in jeder Phase der Reaktion ausgeglichen sein muß.

Als zusätzlicher Überdruck reichen bis zu 10 mm Wassersäule aus; er kann auch höher gewählt werden. Der Druck wird in einfacher Weise beispielsweise durch entsprechende Überhöhung der Alkoholvorlage und gegebenenfalls durch Benutzung eines Dosierventils hergestellt.

Der während der Veresterung entstehende Chlorwasserstoff bleibt teilweise in dem flüssigen Reaktionsprodukt gelöst; teilweise entweicht er gasförmig aus dem Reaktionsraum. Zweckmäßigerweise wird er dabei in einer Kühlfalle gekühlt, um ihn von mitgerissenem Chlorsilan oder Kieselsäureester zu befreien, er kann dann direkt einer weiteren Bestimmung zugeführt werden.

Der in dem Reaktionsprodukt gelöste Teil des Chlorwasserstoffs wird nach Beendigung der Veresterungsreaktion aus dem Reaktionsmedium ausgetrieben. Dies erfolgt durch an sich bekannte Maßnahmen, wie z. B. Erhitzen des Reaktionsproduktes bis auf Siedetemperatur. Mit einem solchen Erhitzen kann im allgemeinen direkt nach Beendigung der Alkoholzugabe begonnen werden, da die Veresterungsreaktion im allgemeinen spontan abläuft.

Nach dem Entfernen des restlichen Chlorwasserstoffs aus dem Reaktionsprodukt wird dieses direkt nach an sich bekannten Methoden aufgearbeitet. Die bevorzugte Aufarbeitung durch Destillation ergibt Produkte mit Restaciditäten unter 6 ppm an hydrolyisierbarem Chlorid

in Ausbeuten über 96%.

Wenn oligomere Kieselsäureester mit etwa 4 bis 5 - SiO-Einheiten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, z. B. Äthylsilikat 40 oder Methylsilikat 51, dann ist es nicht nötig, das Endprodukt einer Destillation oder sonstigen Reinigung zu unterwerfen. Dieses fällt in einer solchen Reinheit an, daß es für eine Weiterverarbeitung als Bindemittel direkt eingesetzt werden kann.

Die Umsetzung kann auch in Gegenwart von Lösungsmitteln stattfinden. Diese werden in an sich bekannter Weise, bevorzugt bei der Veresterung mit höheren Alkoholen oder Ätheralkoholen, angewandt. Sie werden in beliebiger Konzentration, vorzugsweise zwischen 2 und 15 Vol.-%, bezogen auf das eingesetzte Chlorsilan, eingesetzt und haben vor allem die Funktion, die Löslichkeit des Chlorwasserstoffs und den Siedepunkt des Rohproduktes herabzusetzen. Besonders geeignet sind Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Isooctan, Benzol, Toluol, trans-Dichloräthylen, Trichloräthylen und Perchloräthylen.

Ausgangsstoffe vom Chlorsilantyp sind insbesondere Tetrachlorsilan und dessen höhere Homologe, die auch als oligomere Chlorsiloxane bezeichnet werden können. Sie entsprechen der allgemeinen Formel



in der n Werte zwischen 0 und 10, vorzugsweise Werte zwischen 1 und 6 annimmt. Beispiele für entsprechende höhere Chlorsilane sind Hexachlordisiloxan, Octachlordisiloxan und Hexachlorcyclotrisiloxan.

Die alkoholischen Ausgangsstoffe sind primäre Alkohole, wie Methanol, Äthanol, n -Propanol, die primären Butanol, Pentanol und Hexanol, außerdem insbesondere die zum Teil als Cellosolve bekannten Monoäther verschiedener Glykole, wie beispielsweise 2-Methoxyäthanol, 2-Äthoxyäthanol, 2-Butoxyäthanol und Diäthylenglykolmonomethyläther.

Produkte, die vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, sind die aus Chlorsilanen nach bekannten Verfahren sonst nur in sehr schlechten Ausbeuten zugänglichen Methylster, beispielsweise Tetramethoxysilan, Hexamethoxidisiloxan, Octamethoxitrisiloxan und Methylsilikat 51 (Polykieselsäuremethylester mit 51% SiO₂-Gehalt), die Äthylester, beispielsweise Tetraäthoxysilan, Hexaäthoxidisiloxan, Äthylsilikat 40 (Polykieselsäureäthylester mit 40% SiO₂-Gehalt), u. a. beispielsweise Tetra- n -propylorthosilikat, Tetra- n -butylorthosilikat, Tetra-2-methoxyäthylorthosilikat, Tetra-2-äthoxyäthylorthosilikat und dessen Oligomeres (z. B. Polykieselsäure-2-äthoxyäthylester mit einem SiO₂-Gehalt von ca. 15%).

Folgende Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren.

Beispiel 1

Herstellung von Tetramethoxysilan aus Tetrachlorsilan und Methanol nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

In einem emaillierten 2501-Kessel mit Rührwerk, heiz- und kühlbarem Doppelmantel, bei -48°C arbeitenden Rückflußkühler (12 m²) mit Rücklauftrichter für Kondensat und mit Abgasleitung für Chlorwasserstoff (zur Wiederverwendung), je einem in der Gasphase und in der Flüssigphase messenden Termometer und einer Alkohol-Vorlage von 220 l Inhalt mit

Dosierventil, die mit einem 8 cm über dem unteren Klappboden des Reaktors mündenden Auslaufrohr von 8 mm lichtigem Durchmesser ausgerüstet ist und deren Zulaufleitung eine Gefällhöhe von ca. 1600 mm über der Mündung des Auslaufrohres hat, werden 238 kg (1,4 kmol) Tetrachlorsilan vorgelegt.

Bei einer Starttemperatur von 12°C werden durch das Tauchrohr innerhalb ca. 175 Minuten 179,2 kg (5,6 kmol) Methanol (wasserfrei) in gleichmäßiger Geschwindigkeit von ca. 1 kg/Minute eingerührt, wobei eine spontane starke Chlorwasserstoffentwicklung stattfindet. Die Temperatur der flüssigen Phase sinkt innerhalb weniger Minuten auf -19°C, die Temperatur der Gasphase in der gleichen Zeit auf ca. -8°C. Wegen des Erstarrungspunktes von Tetramethoxysilan bei +4°C wird die Temperatur der flüssigen Phase im Reaktor durch Beschickung des Doppelmantels mit Kühlwasser auf ca. +6°C geregelt. Währenddessen stellt sich in der Gasphase eine Temperatur von ca. 4-6°C ein. Gegen Ende der Methanolzugabe steigen beide Temperaturen langsam auf ca. 12°C an (Kühlwassertemperatur ca. 14°C). Nach Beendigung der Zugabe wird innerhalb von ca. 140 Minuten bis zum Sieden (121°C) erhitzt und das siedende Rohprodukt in die Blase einer 6-Bodenkolonne, die als Füllkörper 15 mm-Porzellansättel enthält, zur anschließenden Destillation abgelassen.

Die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes zeigt einen Anteil von 98,2% Tetramethoxysilan neben ca. 0,8% Hexamethoxidisiloxan und ca. 1% Trimethoxichlorsilan.

Die laufende gaschromatographische Überwachung des abgehenden Chlorwasserstoffs zeigt in keiner Phase der Reaktion Gehalte an Methylochlord oder Dimethyläther an. Der Anteil an verdampftem Produkt liegt bei ca. 0,01%.

Die Destillation liefert 202 kg (94,8%) Tetramethoxysilan nach ca. 3 kg Trimethoxichlorsilan-haltigem Vorlauf. Der Siedepunkt liegt bei 121°C.

Die Restacidität liegt bei 16 ppm hydrolysierbarem Chlorid.

Insgesamt werden ca. 125 Nm³ Chlorwasserstoff als Nebenprodukt gewonnen. Ein Teilstrom davon wird bei 320°C in einem Wirbelschichtreaktor in bekannter Weise mit Ferrosilicium zu Trichlorsilan umgesetzt. Im so gewonnenen Trichlorsilan ist kein Methyldichlorsilan nachweisbar. Daraus durch thermische Reduktion im Wasserstoffstrom und Epitaxie gewonnenes Halbleitersilicium enthält < 1 ppm Kohlenstoff.

Vergleichsbeispiel 1

Herstellung von Tetramethoxysilan aus Tetrachlorsilan und Methanol nach herkömmlicher Arbeitsweise

In einem 501-Kolben mit Rührwerk, innenliegendem heiz- und kühlbarem Schlangenwärmeaustauscher (0,5 m²), bei -48°C arbeitendem Rückflußkühler (4 m²) mit Rücklauftrichter für Kondensat und Abgasleitung für Chlorwasserstoff (zur Wiederverwendung), je einem in der Gasphase und in der Flüssigphase messenden Thermometer und einer Alkoholvorlage von 50 l Inhalt mit Dosierventil, die mit einem im Tubus oberhalb der flüssigen Phase in die Gasphase mündenden Auslaufrohr von 25 mm lichter Weite ausgerüstet ist, werden 47,6 kg (0,28 kmol) Tetrachlorsilan vorgelegt. Bei einer Starttemperatur von 14°C werden innerhalb ca.

27 44 726

7

150 Minuten 35,84 kg (1,12 kmol) Methanol (wasserfrei) in gleichmäßiger Geschwindigkeit von ca. 240 g/Minute unter Rühren zugetropft. Die Temperatur der flüssigen Phase steigt innerhalb weniger Minuten auf 43°C, die Temperatur der Gasphase spontan auf 79°C. Durch Wasserkühlung wird die flüssige Phase während der Methanolzugabe auf einer Temperatur von ca. 27–32°C gehalten. Währenddessen stellt sich in der Gasphase eine zwischen 58°C und 76°C schwankende Temperatur ein. Nach Beendigung der Zugabe wird 10 innerhalb von ca. 150 Minuten bis zum Sieden (147°C) erhitzt und das siedende Rohprodukt in die Blase einer 6-Bodenkolonne, die als Füllkörper 15 mm-Porzellansäure enthält, zur anschließenden Destillation abgelassen.

Die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes zeigt einen Anteil von ca. 6,4% Trimethoxichlorsilan, ca. 35,4% Tetramethoxisilan und ca. 58% oligomere Methoxisiloxane.

Die laufende gaschromatographische Überwachung des abgehenden Chlorwasserstoffs zeigt während der Methanolzugabe Gehalte an Methylchlorid zwischen ca. 4,8% und ca. 12,7% und einen Methanolgehalt von ca. 0,7%. Während des Ausheizens treten dagegen ca. 2–4% Dimethyläther auf. Der Anteil an verdampftem Rohprodukt liegt bei ca. 0,01%.

Die Destillation liefert neben ca. 4 kg überwiegend aus Trimethoxichlorsilan bestehendem Vorlauf 10,6 kg (24,2%) Tetramethoxisilan mit einer Restacidität von ca. 0,8% an hydrolysierbarem Chlorid, sodaß das Produkt nicht verwertbar ist, sondern redestilliert werden muß. Im Rückstand verbleiben ca. 21 kg nicht verwertbare Methoxipolysiloxane mit einer Restacidität von 5,2% an hydrolysierbarem Chlorid.

Beispiel 2

Herstellung von Tetraäthoxisilan aus
Tetrachlorsilan und Äthanol
nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

In einem emaillierten, 250-l-Kessel mit Rührwerk, heiz- und kühlbarem Doppelmantel, bei –48°C arbeitendem Rückflußkühler (12 m²) mit Rücklauftrichter für Kondensat und Abgasleitung für Chlorwasserstoff (zur Wiederverwendung), je einem in der Gasphase und in der Flüssigphase messenden Thermometer und einer Alkoholvorlage von 220 l Inhalt mit Dosierventil, dessen Ablaufleitung über ein absperbares T-Stück mit einer 8 mm-Lochblende oberhalb des Bodenventils in den Bodenauslauf des Kessels mündet und eine Gefällhöhe von ca. 2000 mm hat, werden 170 kg (1 kmol) Tetrachlorsilan vorgelegt.

Bei einer Starttemperatur von 15°C werden aus der Vorlage über den Bodenauslauf des Kessels innerhalb ca. 180 Minuten 184 kg (4 kmol) Äthanol (wasserfrei) in gleichmäßiger Geschwindigkeit von ca. 1 kg/Minute eingerührt, wobei eine spontane heftige Chlorwasserstoffentwicklung stattfindet. Die Temperaturen sowohl der flüssigen Phase als auch der Gasphase sinken innerhalb weniger Minuten zunächst auf –11°C, halten sich längere Zeit in diesem Bereich, um dann langsam auf +2°C anzusteigen (während etwa des letzten Drittels der Reaktionszeit). Nach Beendigung der Zugabe wird innerhalb von ca. 140 Minuten bis zum Sieden (168°C) erhitzt und das siedende Rohprodukt analog Beispiel 1 destilliert.

8

Die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes zeigt einen Anteil von 97,8% Tetraäthoxisilan neben ca. 1,4% Hexaäthoxidisiloxan und ca. 0,7% Triäthoxichlorsilan.

Die laufende gaschromatographische Überwachung des abgehenden Chlorwasserstoffs zeigt in keiner Phase der Reaktion Gehalte an Äthylchlorid oder Diäthyläther an. Der Anteil an verdampftem Produkt liegt bei < 0,01%.

Die Destillation liefert 200,6 kg (96,5%) Tetraäthoxisilan nach ca. 1,8 kg triäthoxichlorsilanhaltigem Vorlauf. Der Siedepunkt liegt bei 168°C. Die Restacidität liegt bei 6 ppm hydrolysierbarem Chlorid.

Insgesamt wurden ca. 90 Nm³ Chlorwasserstoff als Nebenprodukt gewonnen. In analog Beispiel 1 daraus hergestelltem Trichlorsilan ist kein Methylchlorid nachweisbar.

Vergleichsbeispiel 2

Herstellung von Tetraäthoxisilan aus Tetrachlorsilan und Äthanol nach herkömmlicher Arbeitsweise

In einer wie im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 34 kg (200 Mol) Tetrachlorsilan vorgelegt. Bei einer Starttemperatur von 15°C werden innerhalb von ca. 120 Minuten 36,8 kg (800 Mol) Äthanol (wasserfrei) in gleichmäßiger Geschwindigkeit von ca. 300 g/Minute unter Rühren zugetropft. Die Temperatur der flüssigen Phase steigt innerhalb weniger Minuten auf 31°C, die Temperatur der Gasphase auf 64°C. Durch Wasserkühlung wird die flüssige Phase während der Äthanolzugabe auf einer Temperatur von ca. 21°C gehalten. Währenddessen stellt sich in der Gasphase eine zwischen 52°C und 64°C schwankende Temperatur ein. Nach Beendigung der Zugabe wird innerhalb 150 Minuten bis zum Sieden (179°C) erhitzt und das siedende Rohprodukt analog Vergleichsbeispiel 1 destilliert.

Die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes zeigt einen Anteil von ca. 9,2% Triäthoxichlorsilan, ca. 65,6% Tetraäthoxisilan und ca. 25% oligomere Äthoxisilane.

Die laufende gaschromatographische Überwachung des abgehenden Chlorwasserstoffs zeigt während der Äthanolzugabe Gehalte an Äthylchlorid zwischen ca. 1% und ca. 5,4% und einen Äthanolgehalt von ca. 0,6%. Während des Ausheizens treten dagegen ca. 2% Diäthyläther auf. Der Anteil an verdampftem Produkt liegt bei < 0,01%.

Die Destillation liefert neben ca. 6 kg überwiegend aus Triäthoxichlorsilan bestehendem Vorlauf 21,3 kg (51,2%) Tetraäthoxisilan mit einer Restacidität von ca. 0,3% an hydrolysierbarem Chlorid, sodaß das Produkt für eine Verwertung redestilliert werden muß. Im Rückstand verbleiben ca. 11,8 kg nicht verwertbare Äthoxipolysiloxane mit einer Restacidität von 1,9% an hydrolysierbarem Chlorid.

Insgesamt werden ca. 17 Nm³ Chlorwasserstoff als Nebenprodukt gewonnen. In analog Beispiel 1 daraus hergestelltem Trichlorsilan werden ca. 0,9% Methylchlorid nachgewiesen. Aus diesem Trichlorsilan wird durch thermische Reduktion im Wasserstoffstrom und Epitaxie eine Siliciumqualität gewonnen, die ca. 412 ppm Kohlenstoff enthält, und daher als Halbleitersilicium ungeeignet ist.

Beispiel 3

Herstellung von Tetra-2-methoxiäthoxisilan aus
Tetrachlorsilan und 2-Methoxiäthanol
nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

Analog Beispiel 1 werden 102 kg (600 Mol) Tetrachlorsilan vorgelegt. Bei einer Starttemperatur von 26°C werden durch das Tauchrohr innerhalb ca. 180 Minuten 183 kg (2,4 kMol) 2-Methoxiäthanol (wasserfrei) in gleichmäßiger Geschwindigkeit von ca. 1 kg/Minute eingebracht, wobei gasförmiger Chlorwasserstoff entweicht. Die Temperaturen sowohl der flüssigen Phase als auch der Gasphase sinken langsam auf 12°C, stehen längere Zeit bei 12–14°C und steigen schließlich langsam an bis auf 22°C (während des letzten Drittels der Reaktionszeit). Nach Beendigung der Zugabe wird innerhalb von ca. 70 Minuten auf 104°C erhitzt, 12 kg Perchloräthylen eingebracht und weiter zum Sieden (146°C) erhitzt, dann das siedende Rohprodukt in die Blase einer 6-Bodenkolonne mit einer Streckmetallfüllung (Kloss-Kolonne) zur Destillation abgelassen.

Die gaschromatographische Untersuchung des Rohproduktes zeigt neben ca. 6% Perchloräthylen praktisch reines Tetra-2-methoxiäthoxisilan. Einige Verunreinigungen im Vor- und Nachlaufbereich liegen an der Erfassungsgrenze (ca. 0,002%).

Die laufende gaschromatographische Kontrolle des abgehenden Chlorwasserstoffs zeigt in keiner Phase der Reaktion irgendwelche Fremdstoffe im Chlorwasserstoffan.

Die Destillation liefert 197 kg (97,5% Tetra-2-methoxiäthoxisilan. Der Siedepunkt liegt bei 132°C (1 Torr). Die Restacidität liegt bei 6 ppm an hydrolysierbarem Chlorid. Der Gesamt-Chlorgehalt beträgt 44 ppm.

Vergleichsbeispiel 3

Herstellung von Tetra-2-methoxiäthoxisilan aus
Tetrachlorsilan und 2-Methoxiäthanol
nach herkömmlicher Arbeitsweise

Analog Vergleichsbeispiel 1 werden 20,4 kg (120 Mol) Tetrachlorsilan vorgelegt. Bei einer Starttemperatur von 19°C werden innerhalb von ca. 120 Minuten 36,6 kg (480 Mol) 2-Methoxiäthanol (wasserfrei) in gleichmäßiger Geschwindigkeit von ca. 300 g/Minute unter Rühren zugegeben. Die Temperatur der flüssigen Phase steigt innerhalb weniger Minuten auf 36°C, die Temperatur der Gasphase auf 58°C. Durch Wasserkühlung wird die flüssige Phase während der Methylglykol-Zugabe auf einer Temperatur von 20°C gehalten. Währenddessen stellt sich in der Gasphase eine zwischen 45°C und 58°C schwankende Temperatur ein. Nach Beendigung der Zugabe wird innerhalb von ca. 70 Minuten auf 104°C erhitzt, 3 kg Perchloräthylen eingebracht und weiter zum Sieden (152°C) erhitzt, dann destilliert analog Beispiel 3.

Die gaschromatographische Untersuchung des Rohproduktes zeigt neben ca. 7,5% Perchloräthylen Anteil von ca. 4,1% Tri-2-methoxiäthoxichlorsilan, ca. 2,1% Tri-2-methoxiäthoxi-2-chloräthoxisilan, ca. 70,8% Tetra-2-methoxiäthoxisilan und ca. 15% oligomere 2-Methoxiäthoxisiloxane neben kleinen Mengen anderer Verunreinigungen im Vorlauf-Bereich.

Die laufende gaschromatographische Überwachung des abgehenden Chlorwasserstoffs zeigt Gehalte an Methylchlorid zwischen ca. 1% und 4,7%, an Dichloräthan zwischen ca. 0,7% und 3,0% und einen Gehalt an 2-Methoxiäthanol von ca. 0,5%.

Die Destillation liefert neben ca. 3,1 kg Vorlauf, der vorwiegend aus Tri-2-methoxiäthoxichlorsilan und Tri-2-methoxiäthoxi-2-chloräthoxisilan besteht, 26,2 kg (65,6%) Tetra-2-methoxiäthoxisilan mit einer Restacidität von ca. 800 ppm an hydrolysierbarem Chlorid und einem Gesamt-Chlor-Gehalt von 0,3%, der destillativ nicht abtrennbar ist.

Das Produkt ist somit unbrauchbar. Im Rückstand verbleiben ca. 8 kg nicht verwertbare 2-methoxiäthoxipolysiloxane mit einer Restacidität von 0,6% an hydrolysierbarem Chlorid und einem Gesamt-Chlor-Gehalt von ca. 2%.

Beispiel 4

Herstellung von Tetra-2-äthoxiäthoxisilan aus
Tetrachlorsilan und 2-Äthoxiäthanol

Analog Beispiel 1 werden 88,4 kg (520 Mol) Tetrachlorsilan und 20 kg Perchloräthylen vorgelegt. Bei einer Starttemperatur von 20°C werden durch das Tauchrohr innerhalb ca. 180 Minuten 187 kg (2,08 kMol) 2-Äthoxiäthanol (wasserfrei) in gleichmäßiger Geschwindigkeit von ca. 1 kg/Minute eingebracht, wobei gasförmiger Chlorwasserstoff entweicht. Die Temperaturen sowohl der flüssigen als auch der gasförmigen Phase sinken langsam auf 12°C, stehen längere Zeit bei 12–14°C und steigen schließlich langsam an bis auf 20°C (während des letzten Drittels der Reaktionszeit). Nach Beendigung der Zugabe wird innerhalb von ca. 70 Minuten auf Siedetemperatur (154°C) erhitzt, dann analog Beispiel 3 destilliert.

Die gaschromatographische Untersuchung des Rohproduktes zeigt neben ca. 8% Perchloräthylen praktisch reines Tetra-2-äthoxiäthoxisilan. Einige Verunreinigungen im Vor- und Nachlaufbereich liegen an der Erfassungsgrenze (ca. 0,002%).

Die laufende gaschromatographische Kontrolle des abgehenden Chlorwasserstoffs zeigt keine Fremdstoffe.

Die Destillation liefert 196 kg (98%) Tetra-2-äthoxiäthoxisilan. Der Siedepunkt liegt bei 142°C (1 Torr). Die Restacidität liegt bei <4 ppm an hydrolysierbarem Chlorid. Der Gesamt-Chlor-Gehalt beträgt 30 ppm.

Beispiel 5

Herstellung von Hexamethoxidisiloxan aus
Hexachloridisiloxan und Methanol

In einem 41-Mehrhalskolben mit Rührer, durch Thermostaten heiz- und kühlbarem Doppelmantel, bei –42°C arbeitendem Rückflußkühler (0,2 m²) mit Rücklauftrichter für Kondensat und mit Abgasleitung zu einer mit Kalkmilch beschickten Vorlage, je einem in der Gasphase und in der Flüssigphase messenden Thermometer und einem Tropftrichter mit Dosierventil, dessen Auslaufrohr unter der Oberfläche der flüssigen Phase in einer Auslauföffnung von 1 mm lichte Durchmesser mündet, werden 2850 g (10 Mol) Hexachloridisiloxan und 200 ml Trichloräthylen vorgelegt. Bei einer Starttemperatur von 24°C werden durch das Tauchrohr innerhalb ca. 95 Minuten 1920 g (60 Mol) Methanol (wasserfrei) in gleichmäßiger Geschwindigkeit von ca. 20 g/Minute eingebracht, wobei sich gasförmiger Chlorwasserstoff entwickelt. Die Temperatur der flüssigen Phase sinkt innerhalb weniger Minuten auf –23°C, die Temperatur der Gasphase gleichzeitig auf –2°C. Erst im dritten Drittel der Methanolzugabe steigt die Temperatur in beiden Phasen langsam auf ca. 12°C an. Nach Beendigung der Zugabe wird innerhalb

ca. 70 Minuten bis zum Sieden (127°C) erhitzt. Abschließende Destillation liefert neben 200 ml Trichloräthylen 2530 g (98,2%) Hexamethoxydisiloxan vom Siedepunkt 81°C (2 Torr);

D_4^{20} 1,123; n_D^{20} 1,3813; Fp. < -70°C.

Elementaranalyse:

berechnet ($C_6H_{10}O_2Si_2$):

C 27,9; H 7,0; Si 21,7%;

gefunden:

C 27,8%; H 7,2%; Si 21,7%.

Beispiel 6

Herstellung von Octamethoxytrisiloxan aus Octachlortrisiloxan und Methanol

Analog Beispiel 5 werden 2000 g (5 Mol) Octachlortrisiloxan und 200 ml Isooctan vorgelegt. Innerhalb 60 Minuten werden 1280 g (40 Mol) Methanol (wasserfrei) eingerührt. Der Temperaturverlauf während der Reaktion entwickelt sich ähnlich Beispiel 5. Nach Beendigung der Methanol-Zugabe wird innerhalb ca. 60 Minuten zum Sieden (142°C) erhitzt. Abschließende Destillation liefert neben ca. 200 ml Isooctan 1712 g (94,3%) Octamethoxytrisiloxan vom Siedepunkt 116°C (2 Torr);

D_4^{20} 1,163; n_D^{20} 1,3866; Fp. < -70°C.

Elementaranalyse: berechnet (für $C_8H_{20}O_3Si_3$):

C 26,3; H 6,6%; Si 23,1%;

gefunden:

C 26,4; H 6,8; Si 23,0%.

Beispiel 7

Herstellung von Methylsilikat 51
(Polykieselsäuremethylester mit 51% SiO_2 -Gehalt)
aus Tetrachlorsilan, Methanol und Wasser
nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

Es wird analog Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wird das Rohprodukt nach dem Ausheizen nicht destilliert sondern unter Stickstoff gesetzt und bei 104°C durch das Tauchrohr mit 2 kg Methanol versetzt und anschließend 2 Stunden lang unter Rückfluß neutral gekocht.

Anschließend wird unter Stickstoff auf ca. 40°C abgekühlt und durch das Tauchrohr 18,9 kg (1,05 kmol) destilliertes Wasser innerhalb ca. 10 Minuten eingerührt. Es wird 2 Stunden bei 60°C nachgerührt und schließlich in der in Beispiel 1 beschriebenen Destillationsblase bei 50 Torr und 65°C das Methanol abgezogen und in einer bei -45°C arbeitenden Kühlfalle kondensiert (Methanol-Ausbeute: 64,6 kg, entsprechend ca. 95% Ausbeute). Aus der Destillationsblase werden 162,8 kg Methylsilikat 51 abgefüllt. Das entspricht einer Ausbeute von ca. 99%. Die Restacidität ist < 4 ppm an hydrolysierbarem Chlorid.

D_4^{20} 1,160; Flammpunkt 45°C; Viskosität 7,7 cP (20°C); Zersetzungstemperatur ca. 150°C.

Elementaranalyse:

berechnet (für $C_{10}H_{20}O_{13}Si_4$):

C 25,6%; H 6,4%; SiO_2 51,1%;

gefunden:

C 25,4%; H 6,5%; SiO_2 51,0%.

Das Produkt ist ohne weitere Reinigung in ex. sich bekannter Weise industriell verwendbar beispielsweise

für die Herstellung von Leuchtschichten auf gläsernen Bildröhren für Elektronenstrahl-Oszillographen, als Formsand-Binder und für die Herstellung von Zinkstaub-Farben.

Beispiel 8

Herstellung von Äthylsilikat 40
(Polykieselsäureäthylester mit ca. 40% SiO_2 -Gehalt)
aus Tetrachlorsilan, Äthanol und Wasser
nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

In einem emaillierten 4 m³-Kessel mit Rührwerk, Heiz- und kühlbarem Doppelmantel, bei -45°C arbeitendem Rückflußkühler (30 m²) mit Rücklauftrichter für Kondensat und Abgasleitung für Chlorwasserstoff (zur Wiederverwendung), je einem in der Gasphase und in der Flüssigphase messenden Thermometer und einer Alkohol-Vorlage von 4 m³ Inhalt mit Dosierventil, dessen Ablaufleitung mit einem ca. 25 cm über dem unteren Klöpperboden des Reaktors mündendem Auslaufrohr von 25 mm lichte Durchmesser ausgerüstet ist und eine Gefällhöhe von ca. 8 m über der Mündung des Auslaufrohres hat, werden 2550 kg (15 kmol) Tetrachlorsilan vorgelegt.

Bei einer Starttemperatur von +6°C werden aus der Alkohol-Vorlage über das Tauchrohr 2530 kg (55 kmol) Äthanol (wasserfrei) im Verlauf von ca. 240 Minuten eingerührt; und zwar erfolgt der Zusatz der ersten ca. 500 kg mit einer Geschwindigkeit von ca. 8 kg/Minute, wobei die Temperaturen der flüssigen und der Gas-Phase im Reaktor auf ca. -9°C absinken, dann wird die Zugabegeschwindigkeit auf 12-13 kg Äthanol pro Minute gesteigert, wobei die beiden Innentemperaturen noch etwas weiter sinken, um im letzten Drittel der Zugabezeit langsam auf ca. 18°C anzusteigen. Nach Beendigung der Äthanolzugabe wird innerhalb ca. 180 Minuten zum konstanten Sieden (bei ca. 167°C) erhitzt. Nach dem Ausheizen wird das Rohprodukt unter Stickstoff gesetzt und bei ca. 30°C mit einer Lösung von 205 kg (11,4 kmol) destilliertem Wasser in 500 kg Äthanol vermischt. Es wird 3 Stunden bei ca. 70°C nachgerührt, das Rohprodukt in eine Destillationsblase mit einfachem Destillationsaufsatz übertragen und das Äthanol bei 30 Torr und 78°C abgezogen und in einer bei -45°C arbeitenden Kühlfalle kondensiert. (Äthanol zur Wiederverwendung: 1285 kg, entsprechend ca. 99% Ausbeute).

Aus der Destillationsblase wird das Produkt über eine mit Zink-Granalien gefüllte Säule abgelassen. Es werden 200 kg Äthylsilikat 40 erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von ca. 98%.

pH-Messung mit Universal Indikator (Merck) ergibt einen Wert von 7,2. Der Hydrolyse-Test von 200 ml im Dewar-Gefäß durch Verrühren mit einer Mischung aus 160 ml Äthanol und 40 ml 1%iger Salzsäure ergibt einen Temperaturanstieg von 20°C auf 39,8°C in 312 Sekunden. Das hergestellte Äthylsilikat 40 hat eine Dichte von D_4^{20} = 1,052; Flammpunkt: 46°C; Viskosität: 4,7 cP (20°C);

Elementaranalyse:

berechnet (für $C_{20}H_{40}O_{13}Si_4$):

C 39,3%; H 8,4%; SiO_2 39,3%;

berechnet (für $C_{20}H_{40}O_{16}Si_4$):

C 38,7%; H 8,1%; SiO_2 40,3%;

gefunden:

C 38,9%; H 8,2%; SiO_2 39,9%.

Das Produkt ist ohne weitere Reinigung in ex. sich

bekannter Weise industriell verwendbar, beispielsweise für die Herstellung von Zinkstaubfarben für antikorrosive Anstriche, z. B. gegen Meerwasser oder aggressive Atmosphäre und als Formsandbinder.

Die laufende gaschromatographische Untersuchung des während der Reaktion abgehenden Chlorwasserstoffs zeigt in keiner Phase der Reaktion Gehalte an Äthylchlorid oder Diäthyläther an. Der Anteil an verdampften Produkt liegt bei < 0,01%.

Insgesamt werden ca. 1200 Nm³ Chlorwasserstoff als Nebenprodukt gewonnen und der Wiederverwendung zugeführt. Ein Teilstrom davon wird bei 320°C in einem Wirbelschicht-Reaktor in an sich bekannter Weise mit Ferrosilicium zu Trichlorsilan umgesetzt. Im so gewonnenen Trichlorsilan ist kein Methyldichlorsilan nachweisbar. Daraus durch thermische Reduktion im Wasserstoffstrom und Epitaxie hergestelltes Halbleitersilicium enthält < 1 ppm Kohlenstoff.

Vergleichsbeispiel 4

Herstellung von Äthylsilikat 40
(Polykieselsäureäthylester mit ca. 40% SiO₂-Gehalt)
aus Tetrachlorsilan, Äthanol und Wasser
nach herkömmlichem Verfahren

In dem im Beispiel 8 genannten 4 m³ Rührkessel, der jedoch versehen ist mit einem Zulaufrohr von 40 mm Durchmesser aus der Alkohol-Vorlage, das im Tubus oberhalb der flüssigen Phase in die Gasphase des Reaktors mündet, werden 2550 kg (15 kmol) Tetrachlorsilan vorgelegt. Über die Zuleitung werden analog 2622 kg (ca. 57 kmol) Äthanol zugetropft. Die Temperatur der Flüssigphase steigt dabei auf 27°C an; die der Gasphase auf ca. 40°C. Nach Beendigung der Zugabe wird zum konstanten Sieden (ca. 168°C) erhitzt. Nach dem Ausheizen wird das Rohprodukt unter Stickstoff gesetzt und bei ca. 30°C mit einer Lösung von 163,8 kg (9,1 kmol) destilliertem Wasser und 400 kg Äthanol vermischt. Beim Abziehen des Äthanols werden 1080 kg (89,7% Ausbeute) zurückgewonnen. Die Fehlmengen an Äthanol gegenüber Beispiel 8 beträgt somit 197 kg.

Neutralisation analog Beispiel 8, jedoch mit erhöhtem Zink-Verbrauch ergibt ebenfalls 2200 kg brauchbares Äthylsilikat 40 vom pH 7,1 und Hydrolysetest in 370 Sekunden.

Die laufende gaschromatographische Untersuchung

des während der Reaktion abgehenden Chlorwasserstoffs zeigt neben ca. 1,8% Äthanol, ca. 2,9% Äthylchlorid und ca. 0,6% Diäthyläther; der Anteil an verdampften Produkt liegt bei 0,01%.

Insgesamt werden ca. 1200 Nm³ Chlorwasserstoff als Nebenprodukt gewonnen und der Wiederverwertung zugeführt. In dem daraus analog Beispiel 8 hergestelltem Trichlorsilan werden ca. 0,7% Methyldichlorsilan nachgewiesen. Aus diesem Trichlorsilan wird durch thermische Reduktion im Wasserstoffstrom und Epitaxie eine Siliciumqualität gewonnen, die ca. 300 ppm Kohlenstoff enthält und daher als Halbleitersilicium ungeeignet ist.

Beispiel 9

Herstellung von Methylsilikat 51
(Polykieselsäuremethylester mit 51% SiO₂-Gehalt)
aus Tetrachlorsilan und wäbrigem Methanol
nach dem erfindungsgemäß Verfahren

In der im Beispiel 1 beschriebenen Anlage werden ebenfalls 238 kg (1,4 Mol) Tetrachlorsilan vorgelegt. Bei einer Starttemperatur von ca. 12°C wird durch das Tauchrohr innerhalb von ca. 170 Minuten eine Lösung von 18 kg (1 Mol) destilliertem Wasser in 115,2 kg (3,6 Mol) Methanol in der gleichmäßigen Geschwindigkeit von ca. 0,8 kg/Minute eingebracht, wobei eine spontane starke Chlorwasserstoffentwicklung stattfindet. Die Temperatur der flüssigen Phase sinkt innerhalb weniger Minuten auf -6°C, die Temperatur der Gasphase in der gleichen Zeit auf ca. 0°C. Gegen Ende der Zugabe des wäbrigen Methanols steigen beide Temperaturen langsam auf ca. +9°C an. Anschließend wird die Gasphase der Anlage mit Stickstoff gespült, 2 kg trans-Dichloräthylen zugesetzt, der Ansatz bei 50°C 2 Stunden lang nachgerührt, das trans-Dichloräthylen bei 50 Torr in eine bei -45°C arbeitende Kühlfalle abgezogen, die Gasphase nochmals mit Stickstoff gespült und der Ansatz bei ca. 20°C mit ca. 400 ml 30%iges Natrium-Methylatlösung in Methanol neutral gerührt.

Aus dem Reaktionskessel werden über ein Filter ca. 163 kg neutrales Methylsilicat 51 abgefüllt. Das entspricht einer Ausbeute von ca. 99%.

D₂₀ 1,160; Flammpunkt 45°C; Viskosität 7,7 cP (20°C); Zersetzungstemperatur ca. 150°C.